

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

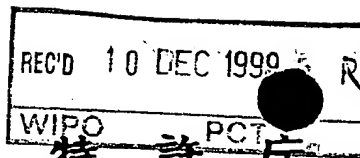
- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/830223



PCT/JP99/05866

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1999

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年12月7日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第347451号

出願人

Applicant(s):

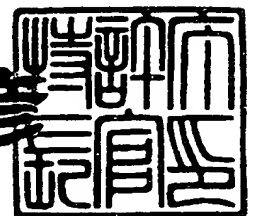
東洋紡績株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3081725

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN98-0623

【提出日】 平成10年12月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/82

【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル

【請求項の数】 52

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 柴田 稔

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特平 10-347451

【物件名】	要約書 1
【ブルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエ
テル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cu, Ag, Au, Cd, Hg の群から選ばれる一種以上の金属化合物と、下
記一般式(1) または(2) の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上
の化合物とからなるポリエステル重合触媒。

【化 1】



【化 2】

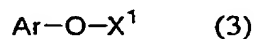


(式(1) ～(2) 中、Ar はアリール基を表す。)

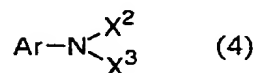
【請求項 2】 請求項 1 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 3】 一般式(1) および(2) の構造を有する化合物がそれぞれ下記一
般式(3) および(4) で表される構造を有する化合物である請求項 1 記載のポリエ
ステル重合触媒。

【化 3】



【化 4】

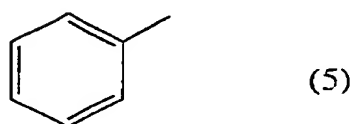


(式(3) ～(4) 中、Ar はアリール基を表し、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭
化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテ
ル結合を有する炭化水素基を表す。)

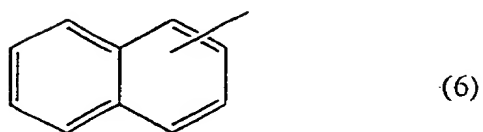
【請求項 4】 請求項 3 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 5】 一般式 (3) および (4) の Ar が下記一般式 (5) から (12) からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

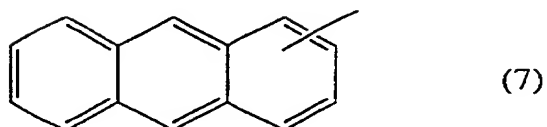
【化 5】



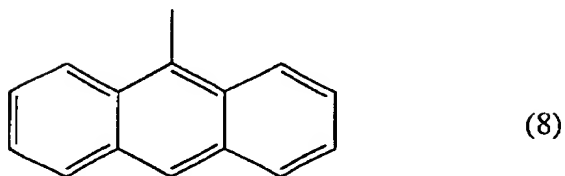
【化 6】



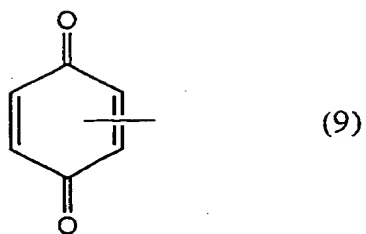
【化 7】



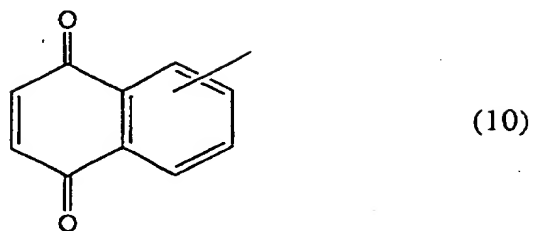
【化 8】



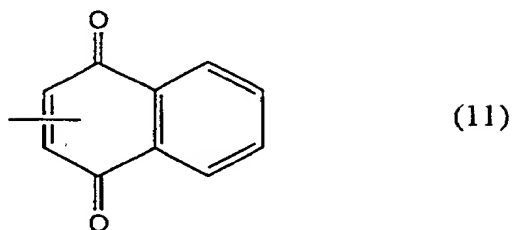
【化 9】



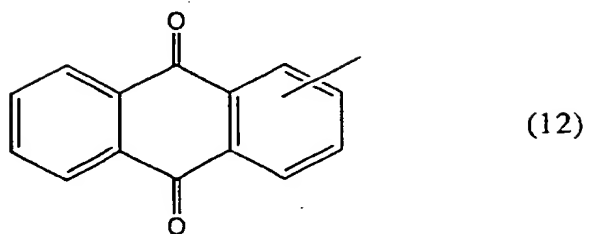
【化 10】



【化 11】



【化 12】

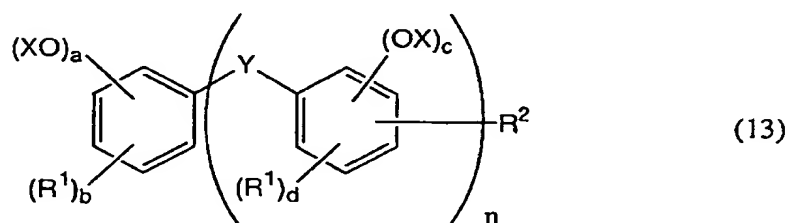


【請求項 6】 請求項 5 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

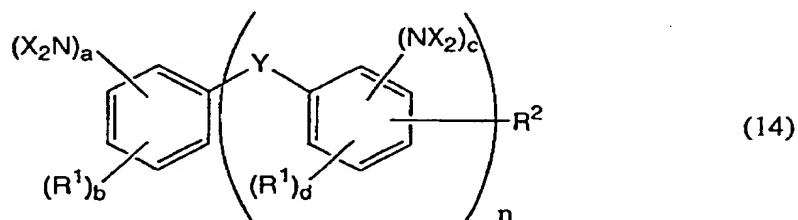
【請求項 7】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記

一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項3記載のポリエステル重合触媒。

【化 1 3】



【化 1 4】



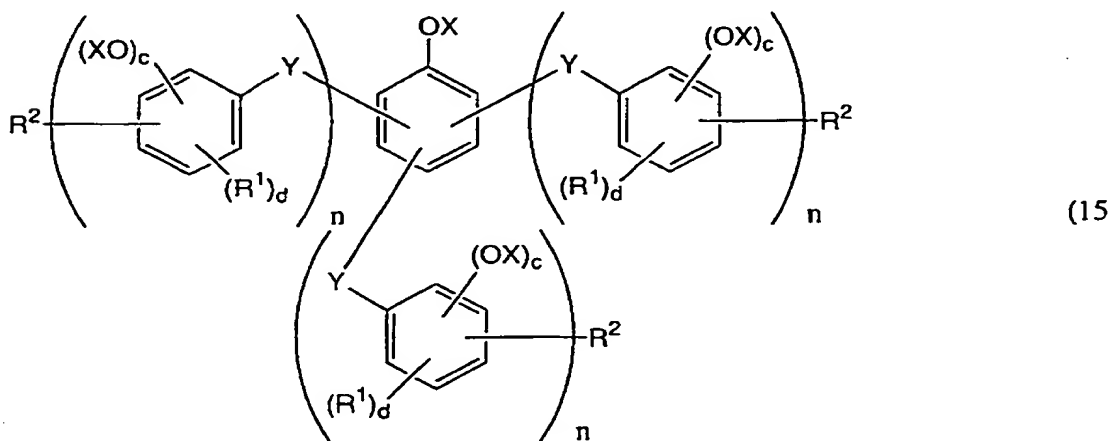
(式(13)～(14)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スル

ホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Y は同じかまたは異なり、直接結合、 C_1 から C_{10} のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、 $-SO_2-$ 、-CO-、-COO- を表し、n は0 から100 の整数を表し、a およびc は1 から3 の整数を表し、b およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。)

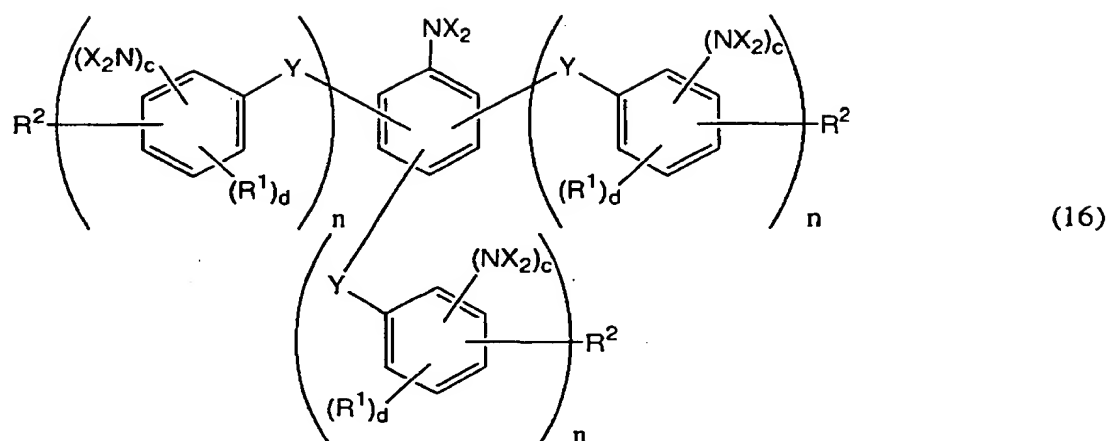
【請求項 8】 請求項 7 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 9】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (15) および (16) で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 15】



【化 16】

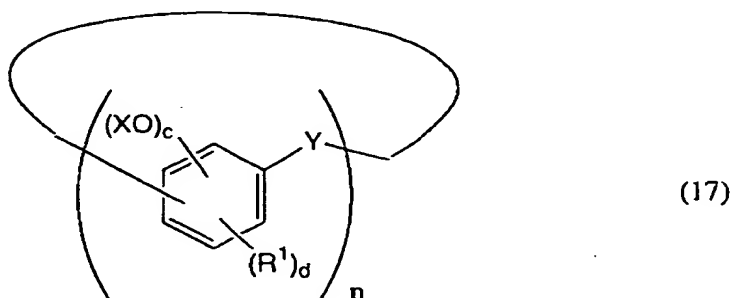


(式(15)～(16)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各 Y は同じかまたは異なり、直接結合、 C_1 から C_{10} のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、各 n は同じかまたは異なり、0から100の整数を表し、各 c は同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各 d は同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。)

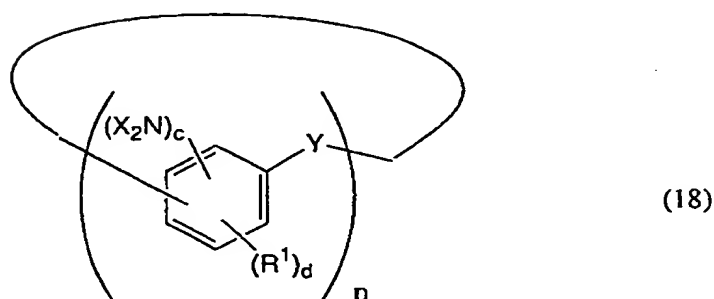
【請求項10】請求項9に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 11】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項3記載のポリエステル重合触媒。

【化 17】



【化 18】



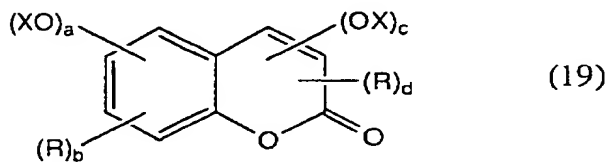
(式(17)~(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、

り、直接結合、 C_1 から C_{10} のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-O-$ 、 $-(\text{アルキレン})-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ を表し、 n は 0 から 100 の整数を表し、 c は 1 から 3 の整数を表し、 d は 0 または 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。)

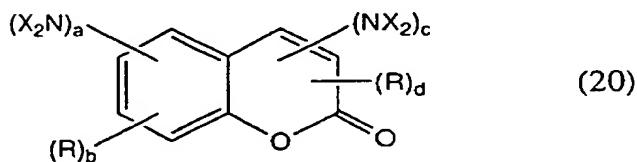
【請求項 12】 請求項 11 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 13】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (19) および (20) で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式 (21) および (22) で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

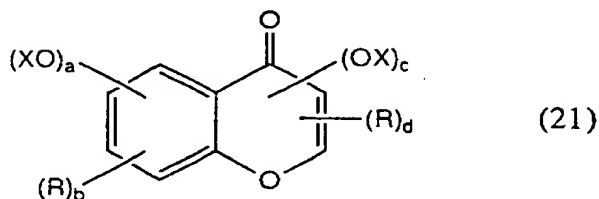
【化 19】



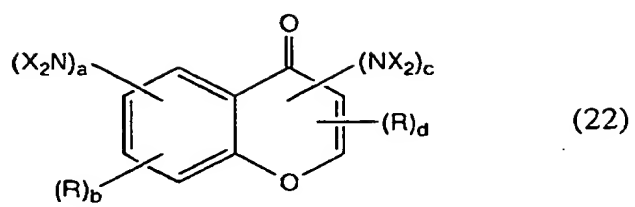
【化 20】



【化 21】



【化 2 2】

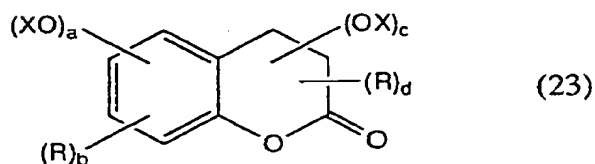


(式(19)～(22)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a およびb は0 または1 から3 の整数を表し、c およびd は0 または1 から2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。)

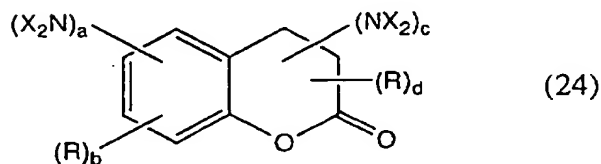
【請求項14】請求項13に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項15】一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項3記載のポリエステル重合触媒。

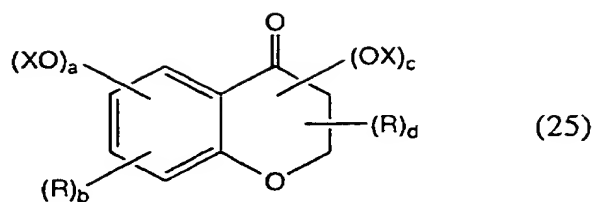
【化23】



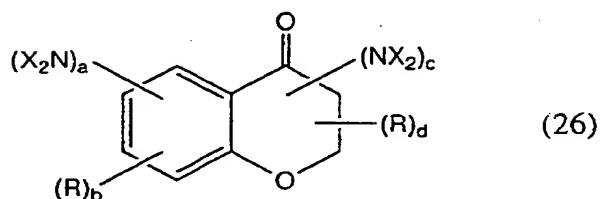
【化24】



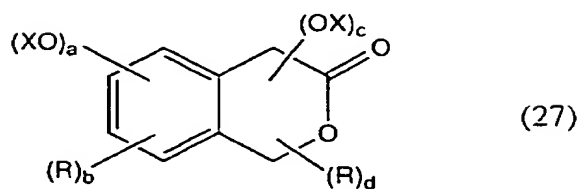
【化25】



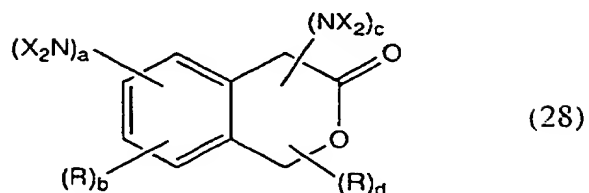
【化 2 6】



【化 2 7】



【化 2 8】



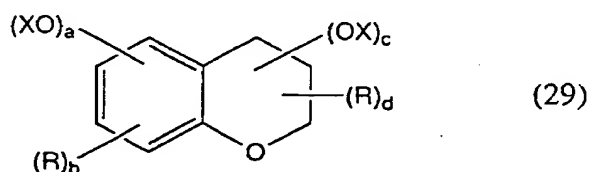
(式(23)～(28)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水

素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、 a は 1 から 3 の整数を表し、 b は 0 または 1 から 3 の整数を表し、 c および d は 0 または 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。)

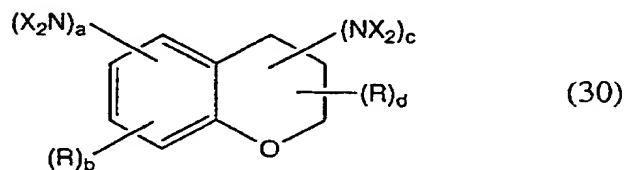
【請求項 16】 請求項 15 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 17】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (29) および (30) で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式 (31) および (32) で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

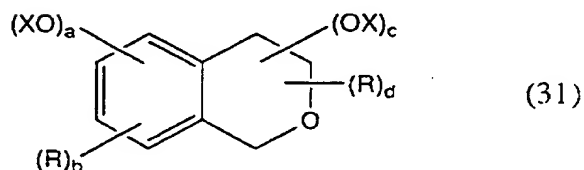
【化 29】



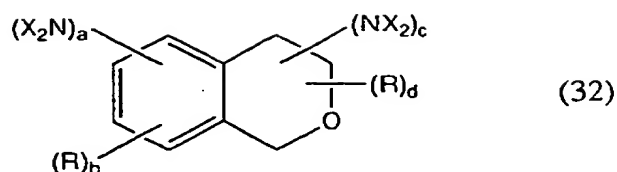
【化 30】



【化 31】



【化 3 2】

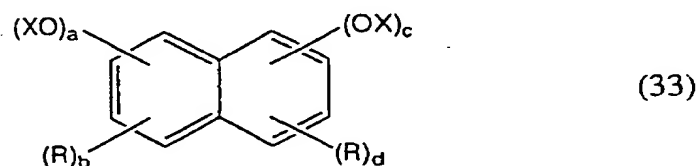


(式(29)～(32)中、各R は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a は1 から3 の整数を表し、b は0 または1 から3 の整数を表し、c およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。)

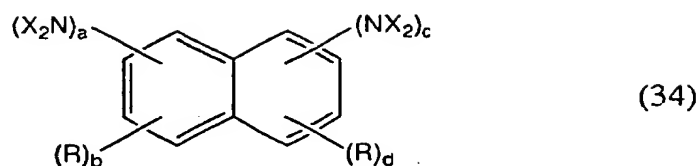
【請求項 1 8】 請求項 1 7 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 1 9】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 3 3】

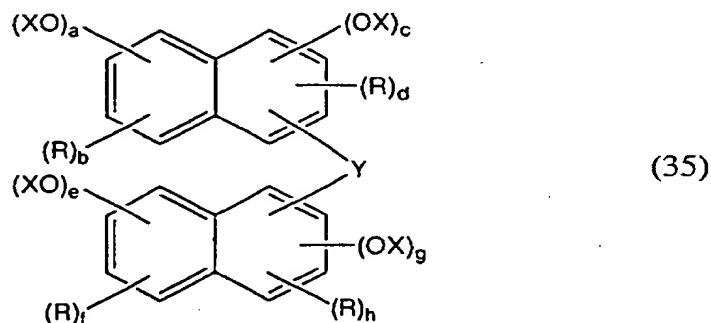


【化 34】

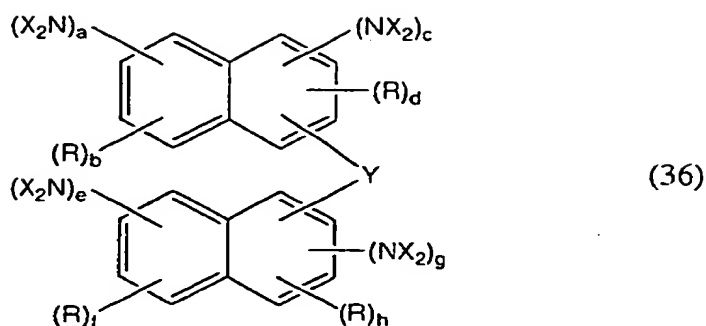


(式(33)~(34)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、c、およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。)

【化 35】



【化 3 6】

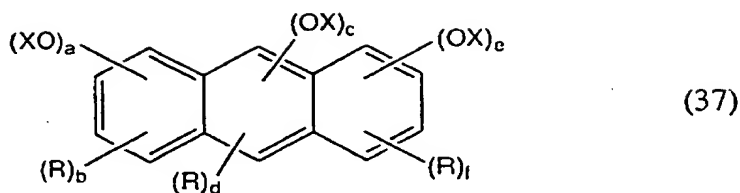


(式(35)～(36)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Y は直接結合、 C_1 から C_{10} のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、 $-SO_2-$ 、-CO-、-COO-を表し、a、b、c、d、e、f、g、およびh は0 または1 から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq a+c+e+g \leq 12$ である。)

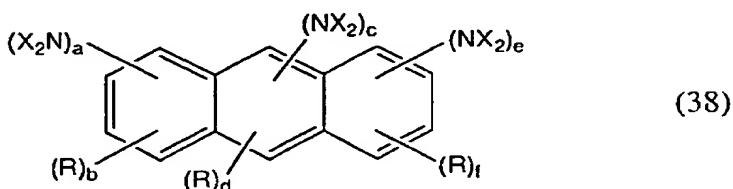
【請求項 20】請求項 19 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 21】一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 37】



【化 38】

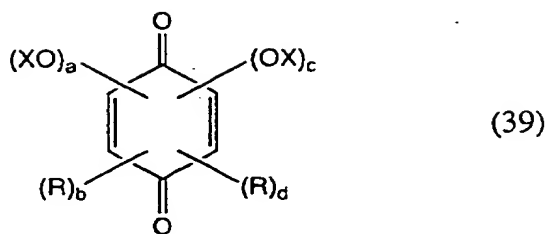


(式(37)~(38)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、e、およびf は0 または1 から3 の整数を表し、c およびd は0 または1 から2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq a+c+e \leq 8$ である。

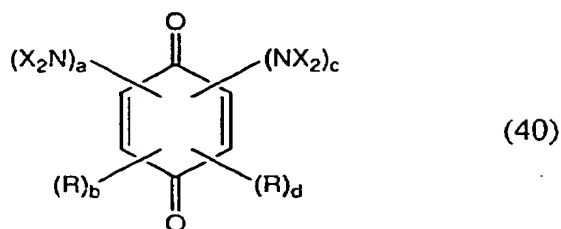
【請求項 22】 請求項 21 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 23】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノ誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 39】



【化 40】

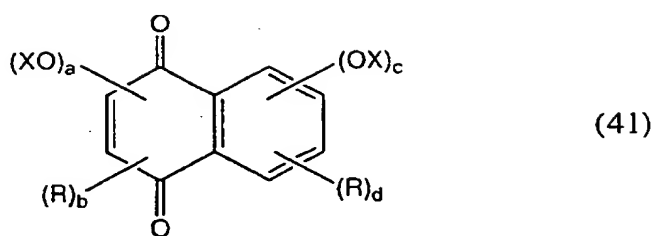


(式(39)～(40)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、c、およびd は0 または1 から2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 4$ である。)

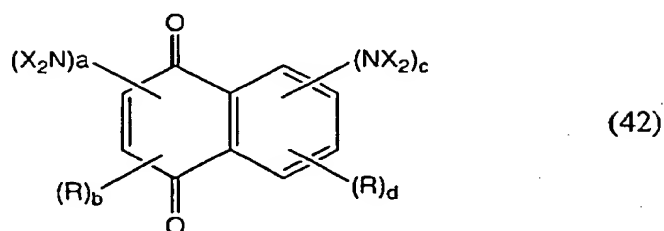
【請求項 24】 請求項 23 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 25】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 1】



【化 4 2】

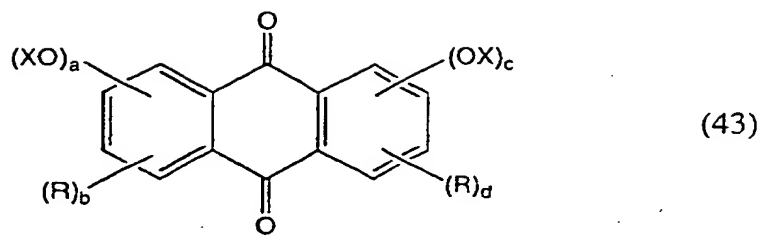


(式(41)～(42)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a およびb は0 または1 から2 の整数を表し、c およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。)

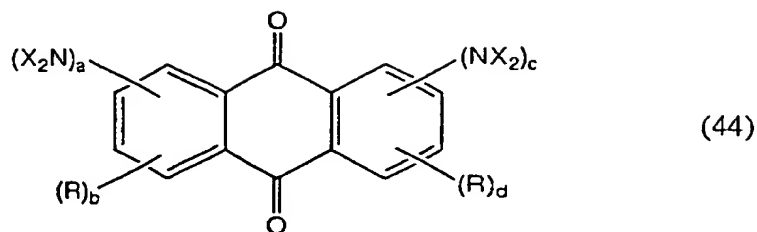
【請求項 26】 請求項 25 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 27】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノ誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 3】



【化44】

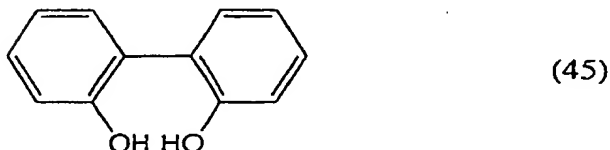


(式(43)~(44)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、c、およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。)

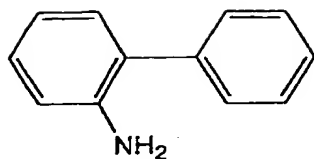
【請求項28】請求項27に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項29】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項3記載のポリエステル重合触媒。

【化45】



【化46】

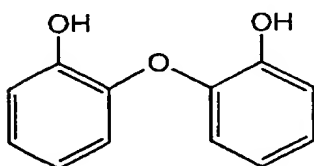


(46)

【請求項 30】 請求項 29 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

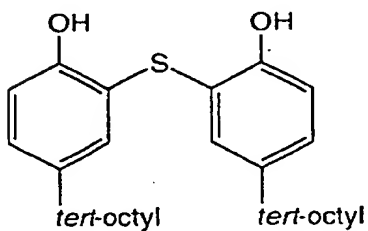
【請求項 31】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項3記載のポリエステル重合触媒。

【化 47】



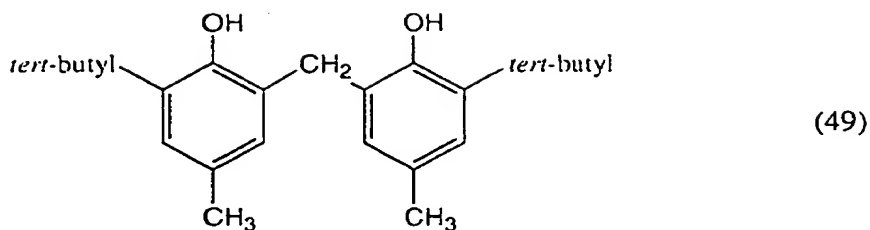
(47)

【化 48】



(48)

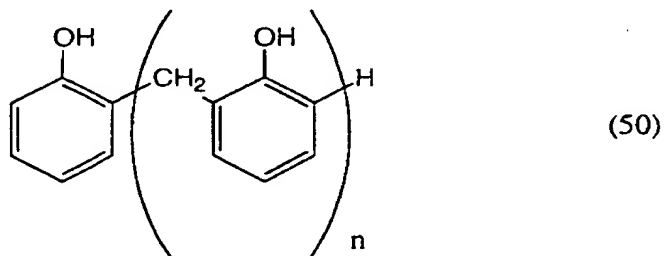
【化 49】



【請求項 32】 請求項 31 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

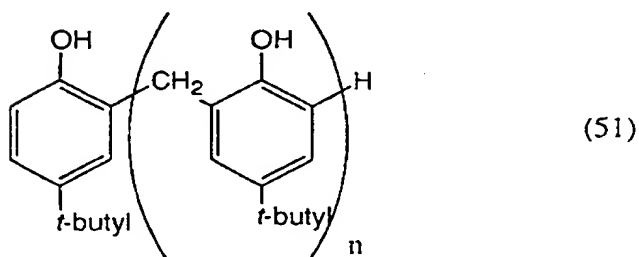
【請求項 33】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から100 量体までの混合物)、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から100 量体までの混合物) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 50】



(式(50)中、n は0 から99の任意の整数を表す。)

【化 51】

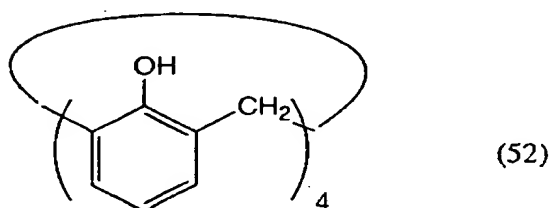


(式(51)中、n は0 から99の任意の整数を表す。)

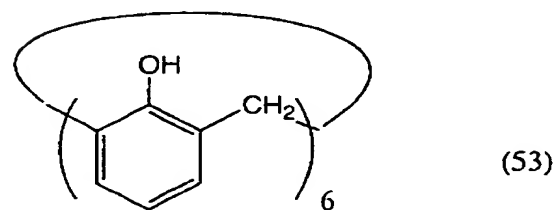
【請求項 34】 請求項 33 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 35】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4] アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6] アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8] アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4] アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6] アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8] アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

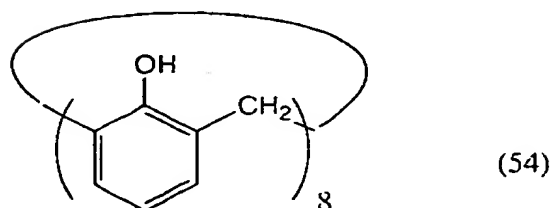
【化 5 2】



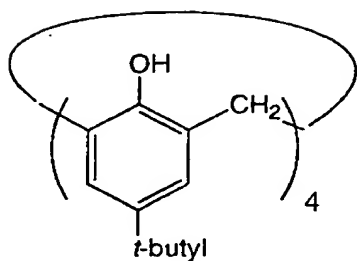
【化 5 3】



【化 5 4】

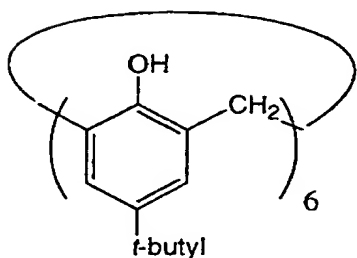


【化 5 5】



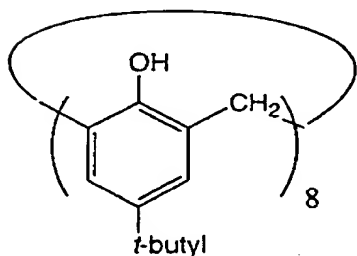
(55)

【化 5 6】



(56)

【化 5 7】

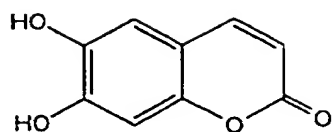


(57)

【請求項 3 6】 請求項 3 5 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

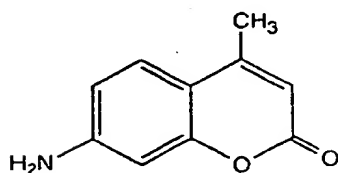
【請求項 3 7】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記式 (58) で表されるエスクレチン、または下記式 (59) で表される 7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 58】



(58)

【化 59】

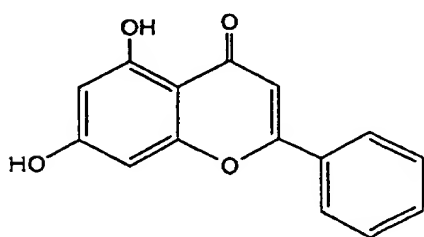


(59)

【請求項 38】 請求項 37 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

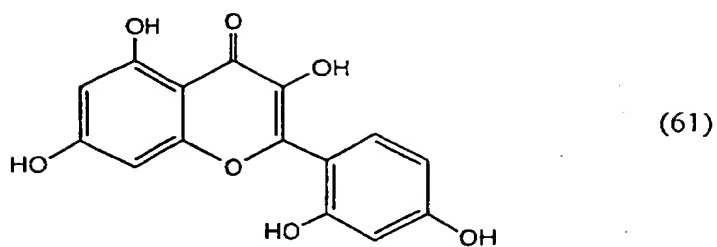
【請求項 39】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記式 (60) で表されるクリシン、下記式 (61) で表されるモリン、または下記式 (62) で表される 2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 60】

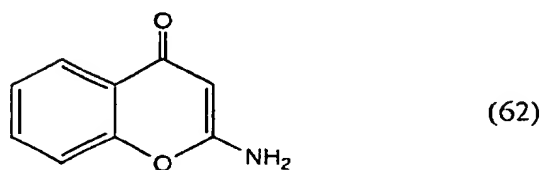


(60)

【化 6 1】



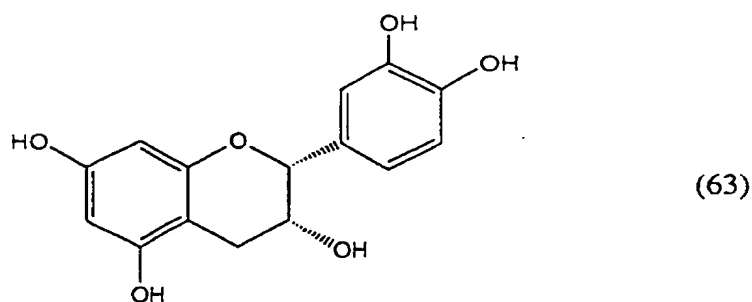
【化 6 2】



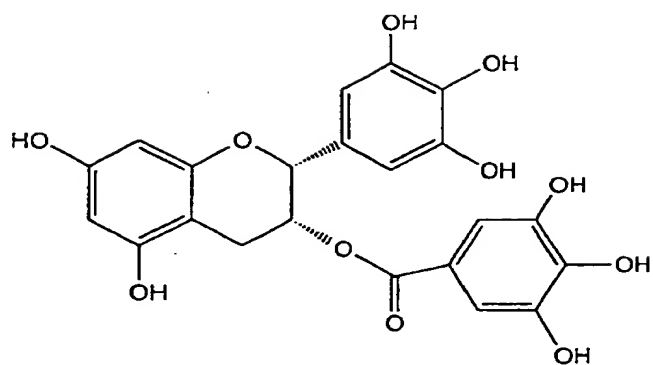
【請求項 40】 請求項 39 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 41】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記式 (63) で表されるエピカテキン、または下記式 (64) で表されるエピガロカテキンガラートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 6 3】



【化 64】

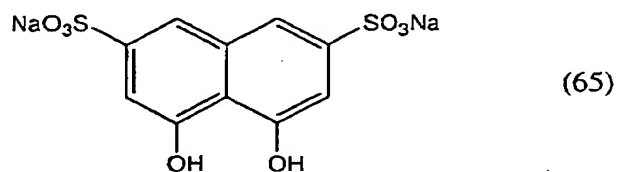


(64)

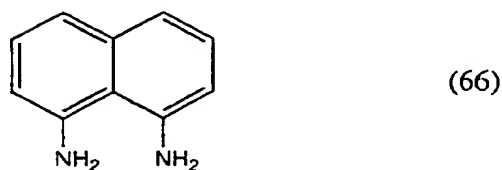
【請求項 4 2】 請求項 4 1 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 4 3】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記式 (65) で表される 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式 (66) で表される 1,8-ジアミノナフタレン、下記式 (67) で表されるナフトール AS、下記式 (68) で表される 1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式 (69) で表される 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

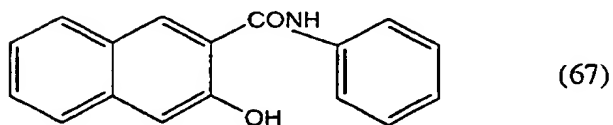
【化 6 5】



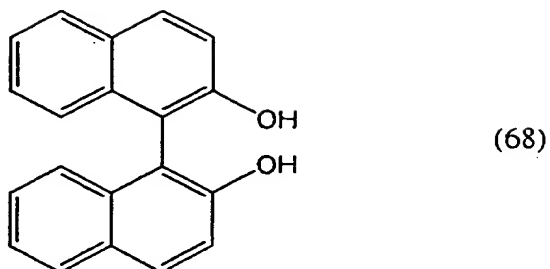
【化 6 6】



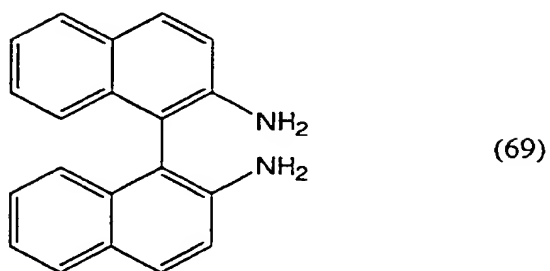
【化 6 7】



【化 68】



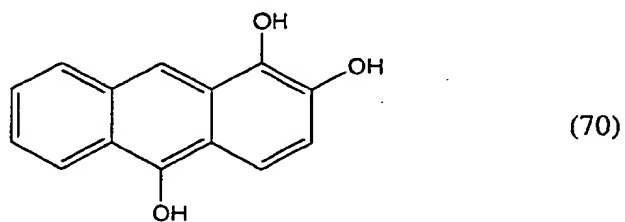
【化 69】



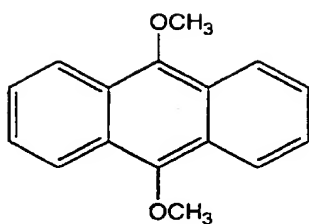
【請求項 44】 請求項 43 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 45】 一般式 (3) または (4) で表される構造を有する化合物が、下記式 (70) で表されるアンスラロビン、下記式 (71) で表される 9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式 (72) で表される 2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 70】

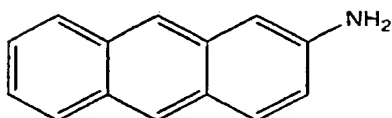


【化 7 1】



(71)

【化 7 2】

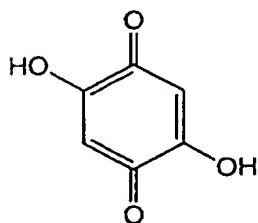


(72)

【請求項 4 6】 請求項 4 5 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項 4 7】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 7 3】

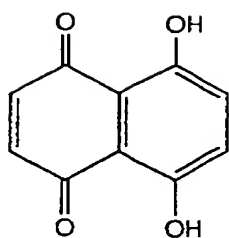


(73)

【請求項 4 8】 請求項 4 7 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

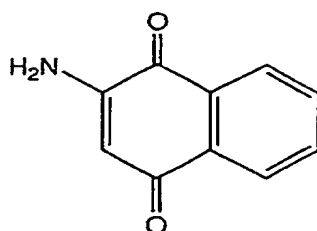
【請求項 4 9】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 74】



(74)

【化 75】

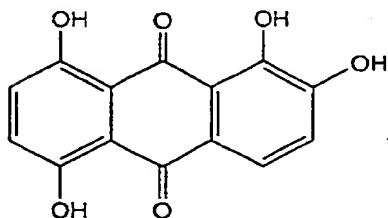


(75)

【請求項 50】 請求項 49 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

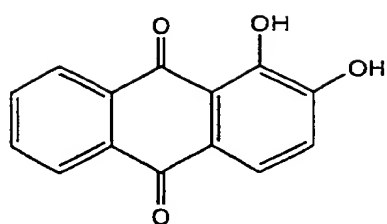
【請求項 51】 一般式(3) または(4) で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリエステル重合触媒。

【化 76】



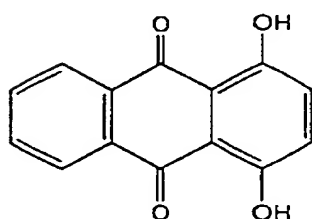
(76)

【化 77】



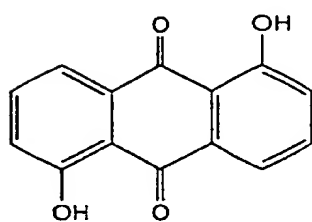
(77)

【化 78】



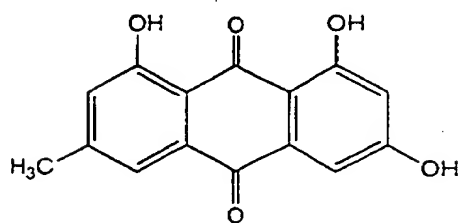
(78)

【化 79】



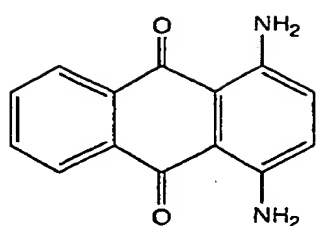
(79)

【化 80】



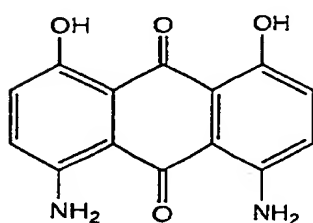
(80)

【化 81】



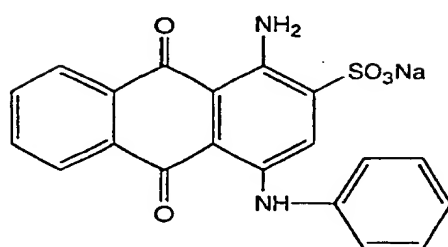
(81)

【化 82】



(82)

【化 83】



(83)

【請求項 52】 請求項 51 に記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルに関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いずに、Cu, Ag, Au, Cd, Hg の群から選ばれる一種以上の金属化合物を用いるポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】

PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

【0004】

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PET の黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET 中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートがすでに提案されているが、これを用いて製造された PET は著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】

このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問

題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシシタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシシタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシシタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、一方PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0007】

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシシタネートを用了たときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度に変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、Cu, Ag, Au, Cd, またはHgの金属化合物はもともと触媒活性は低いものの、ある種の添加剤を共存させることで、驚くべき事に重縮合触媒として十分な活性を持つようになることを見いだした。本発明の重縮合触媒を用いると、アンチモン化合物などの触媒とは異なつたCu, Ag, Au, Cd, またはHgの金属化合物触媒のポリエステルを得ることができる。

【0010】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、Cu, Ag, Au, Cd, Hgの群から選ばれる一種以上の金属化合物からなる新規のポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。本発明の重縮合触媒は、Cu, Ag, Au, Cd, Hg の群から選ばれる一種以上の金属化合物からなる触媒であり、詳しくは、Cu, Ag, Au, Cd, Hg の群から選ばれる一種以上の金属化合物と添加剤とからなる触媒である。

【0012】

本発明の金属化合物としては、Cu, Ag, Au, Cd, Hg から選ばれる一種もしくは二種以上の金属化合物であれば特に限定はされないが、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのCu, Ag, Au, Cd, Hg のアルコキサイド、Cu, Ag, Au, Cd, Hg のアセチルアセトネートなどのキレート化合物、Cu, Ag, Au, Cd, Hg の酸化物、Cu, Ag, Au, Cd, Hg の水酸化物、Cu, Ag, Au, Cd, Hg の金属などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩が好ましく、さらに酢酸のCu, Ag, Au, Cd, Hg 塩がとくに好ましい。

【0013】

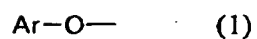
これらCu, Ag, Au, Cd, またはHgの金属化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルである。

【0014】

添加剤としては、下記一般式(1) または(2) の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

【0015】

【化84】



【0016】

【化85】



【0017】

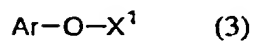
(式(1) ～(2) 中、Arはアリール基を表す。)

【0018】

詳しくは、下記一般式(3) または(4) の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

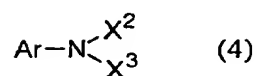
【0019】

【化86】



【0020】

【化87】

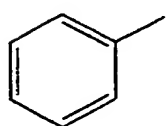


【0021】

(式(3)～(4)中、 X^1, X^2, X^3 はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

【0022】

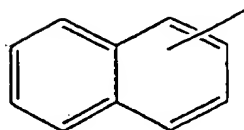
【化88】



(5)

【0023】

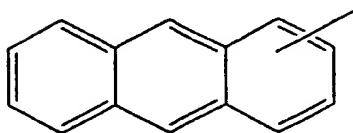
【化89】



(6)

【0024】

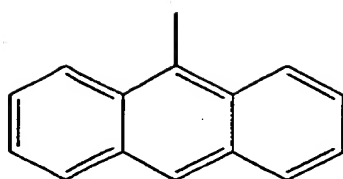
【化90】



(7)

【0025】

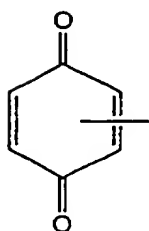
【化 9 1】



(8)

【0026】

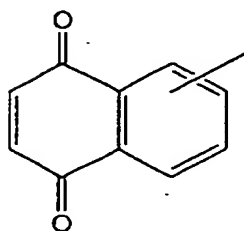
【化 9 2】



(9)

【0027】

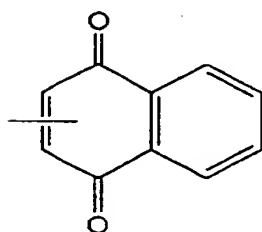
【化 9 3】



(10)

【0028】

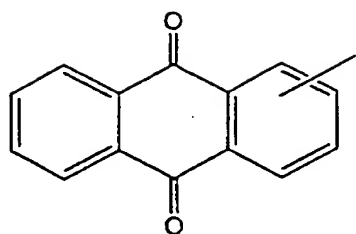
【化 9 4】



(11)

【0029】

【化 9 5】



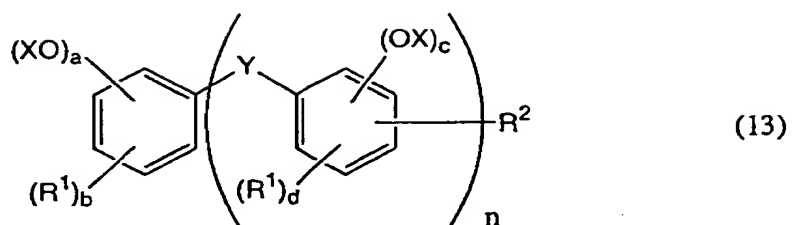
(12)

【0030】

Arが一般式(5)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(1から100量体までの混合物)、下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(1から100量体までの混合物)、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

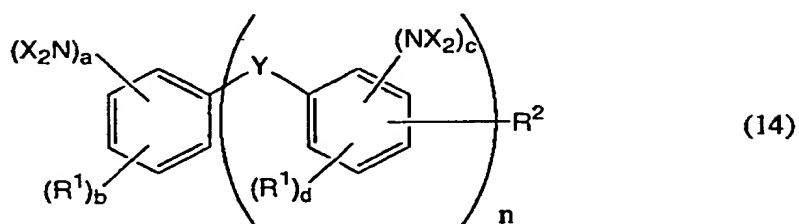
【0031】

【化 9 6】



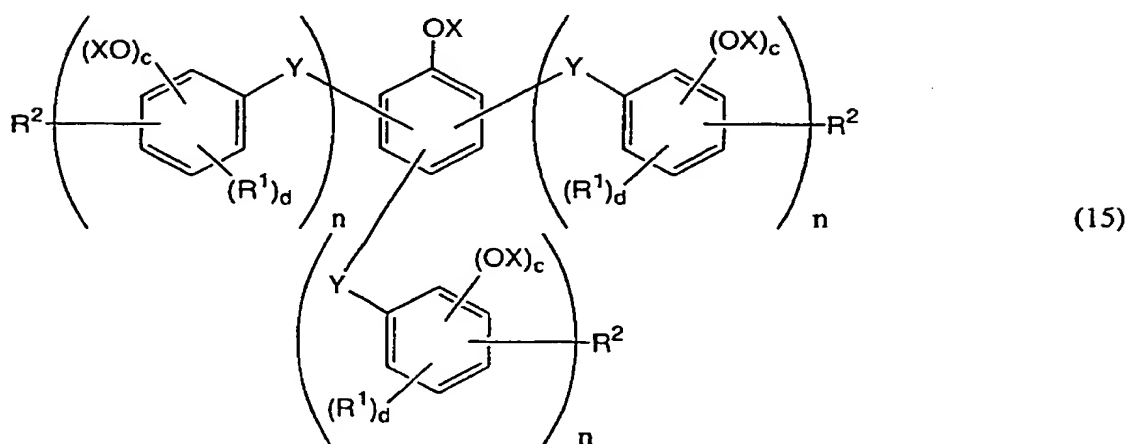
【0 0 3 2】

【化 9 7】



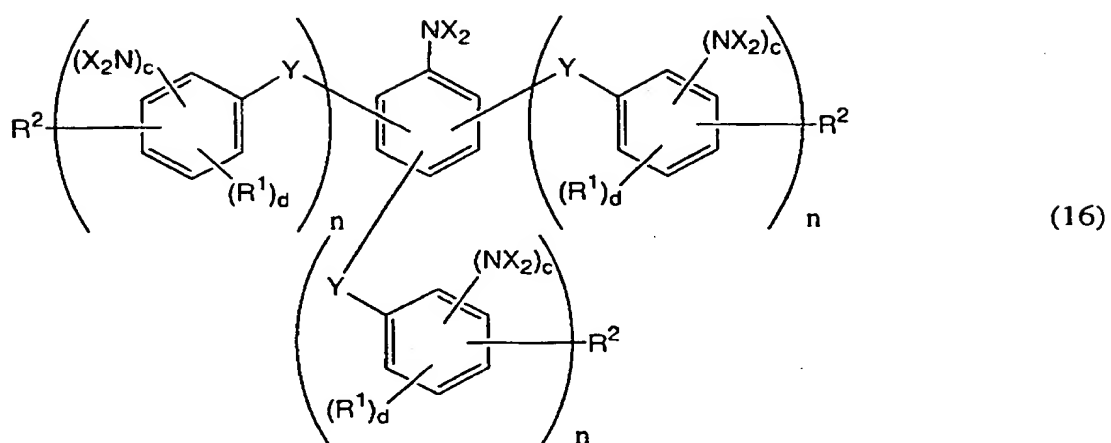
【0 0 3 3】

【化 9 8】



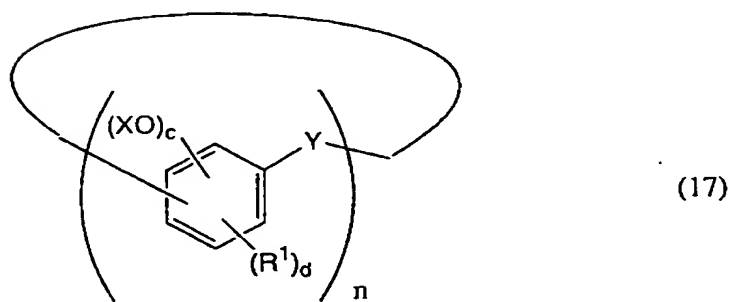
【0 0 3 4】

【化 99】



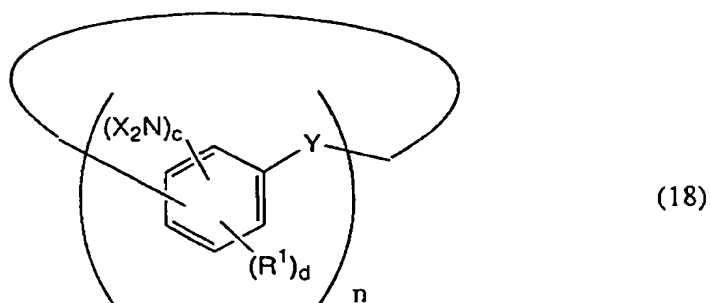
【0035】

【化 100】



【0036】

【化 101】

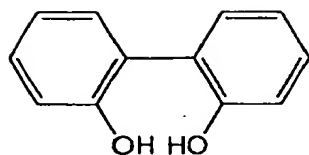


【0037】

(式(13)～(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各 Y は同じかまたは異なり、直接結合、 C_1 から C_{10} のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、各 n は同じかまたは異なり、0から100の整数を表し、 a は1から3の整数を表し、 b は0または1から3の整数を表し、各 c は同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各 d は同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0038】

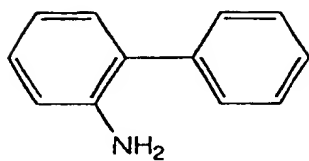
【化 102】



(45)

【0039】

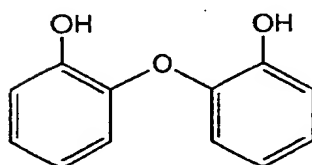
【化 103】



(46)

【0040】

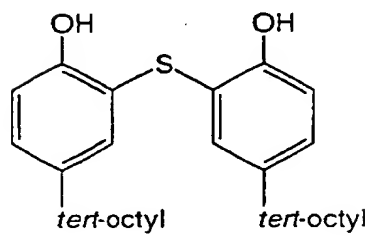
【化 104】



(47)

【0041】

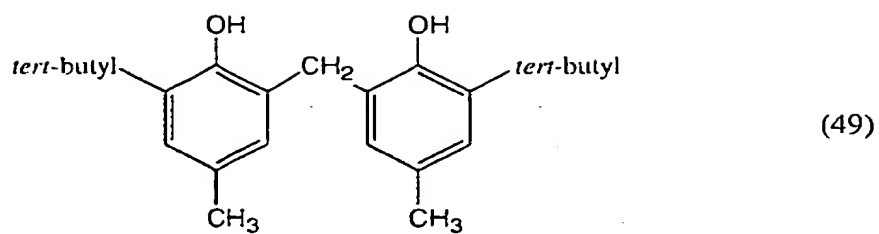
【化 105】



(48)

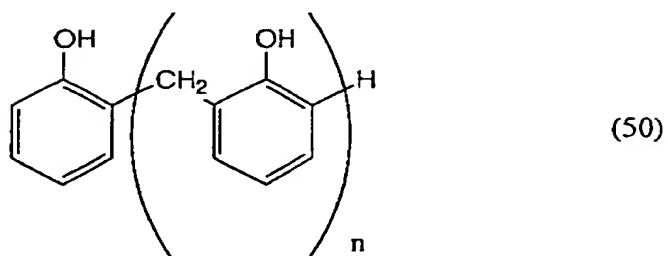
【0042】

【化106】



【0043】

【化107】

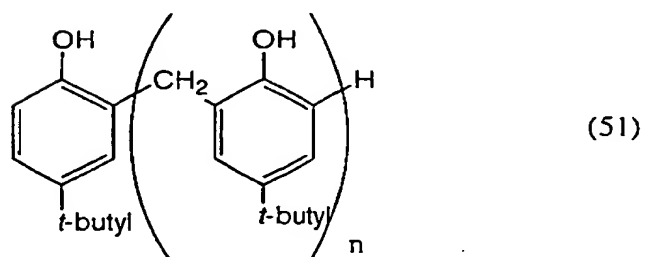


【0044】

(式(50)中、n は0 から99の任意の整数を表す。)

【0045】

【化108】

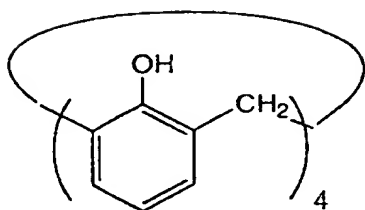


【0046】

(式(51)中、n は0 から99の任意の整数を表す。)

【0047】

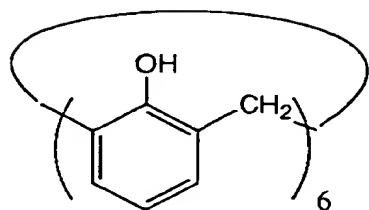
【化 109】



(52)

【0048】

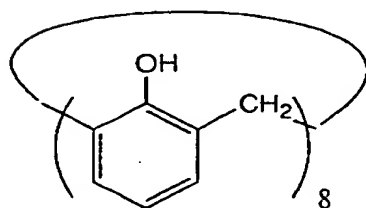
【化110】



(53)

【0049】

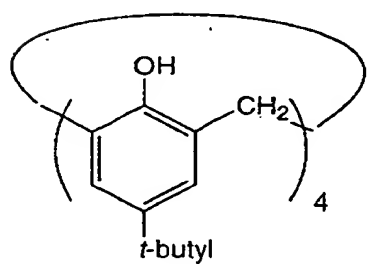
【化111】



(54)

【0050】

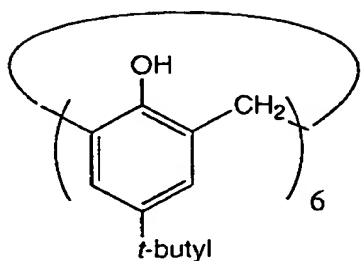
【化112】



(55)

【0051】

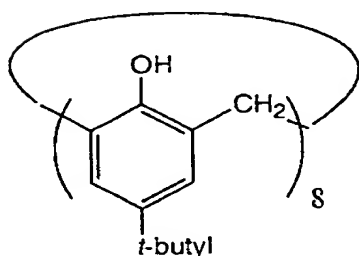
【化 1 1 3】



(56)

【0 0 5 2】

【化 1 1 4】



(57)

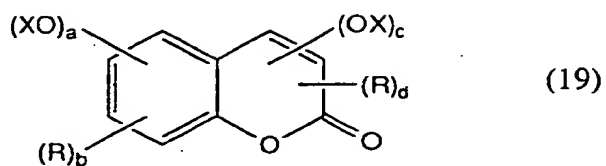
【0 0 5 3】

Arが一般式(5)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$ の構造を有する化合物のその他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキン

ガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

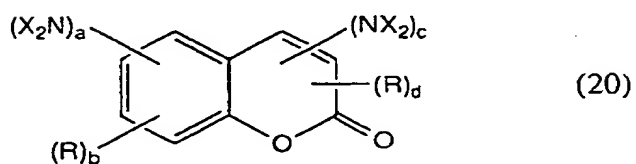
【0054】

【化115】



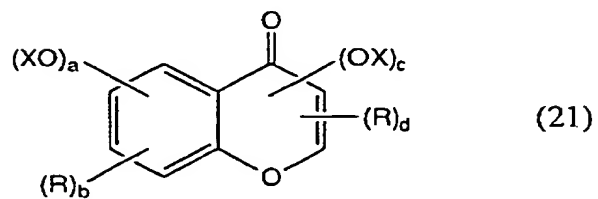
【0055】

【化116】



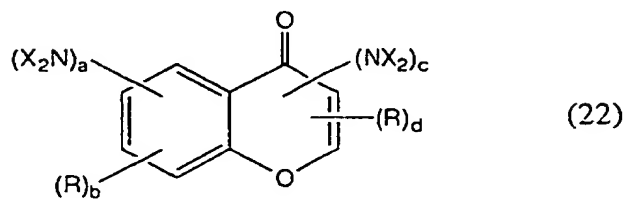
【0056】

【化117】



【0057】

【化118】

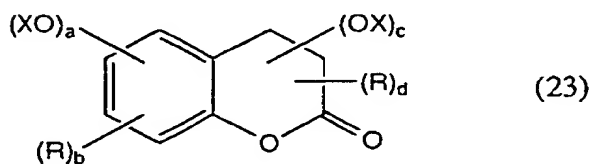


【0058】

(式(19)～(22)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a およびb は0 または1 から3 の整数を表し、c およびd は0 または1 から2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

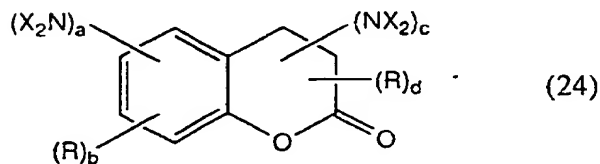
【0059】

【化119】



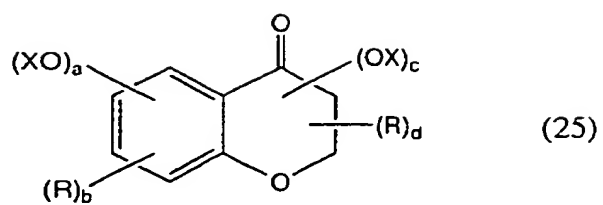
【0060】

【化120】



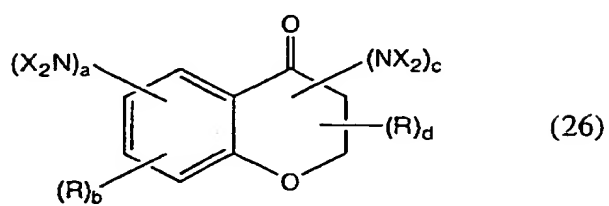
【0061】

【化 1 2 1】



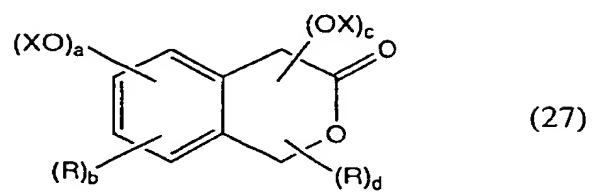
【0 0 6 2】

【化 1 2 2】



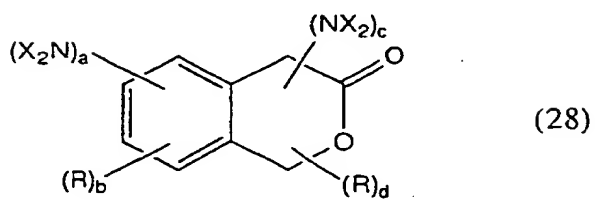
【0 0 6 3】

【化 1 2 3】



【0 0 6 4】

【化 1 2 4】

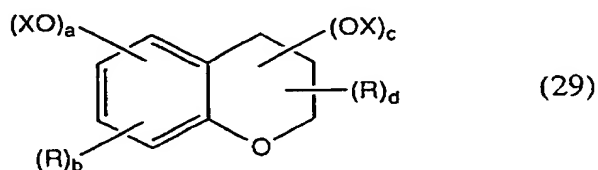


【0 0 6 5】

(式(23)~(28)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a は1 から3 の整数を表し、b は0 または1 から3 の整数を表し、c およびd は0 または1 から2 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

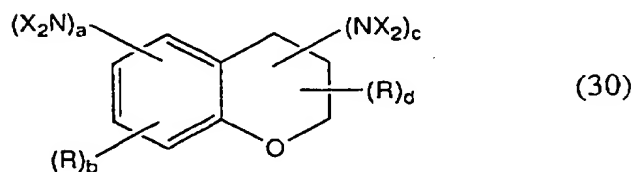
【0066】

【化125】



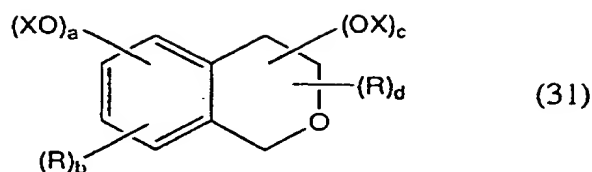
【0067】

【化126】



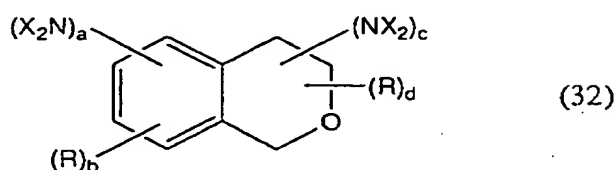
【0068】

【化 127】



【0069】

【化 128】

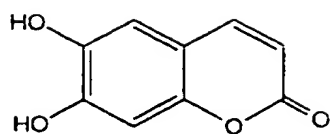


【0070】

(式(29)～(32)中、各R は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a は1 から3 の整数を表し、b は0 または1 から3 の整数を表し、c およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0071】

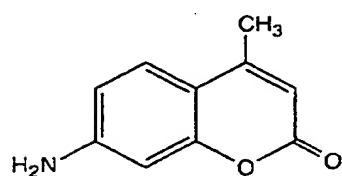
【化 129】



(58)

【0072】

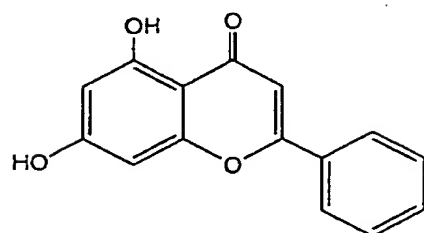
【化 130】



(59)

【0073】

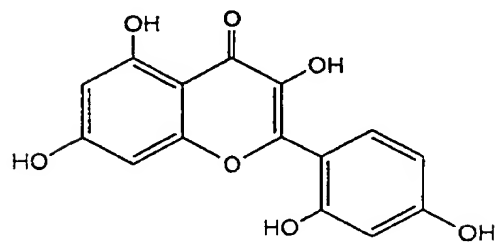
【化 131】



(60)

【0074】

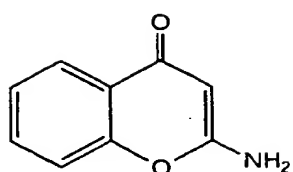
【化 132】



(61)

【0075】

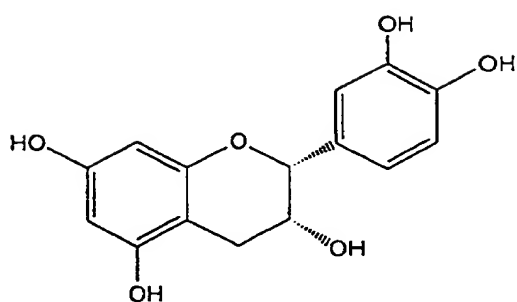
【化 133】



(62)

【0076】

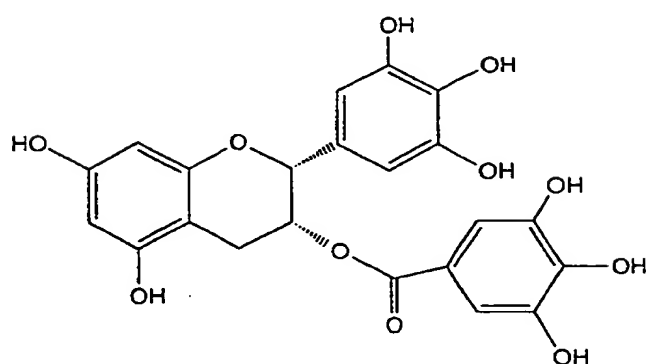
【化 134】



(63)

【0077】

【化 135】



(64)

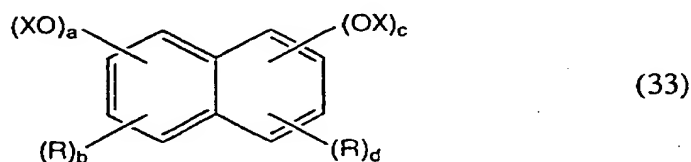
【0078】

Arが一般式(6)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体など

が挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0079】

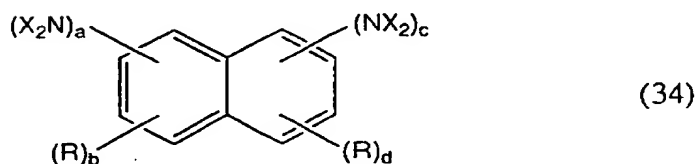
【化136】



(33)

【0080】

【化137】



(34)

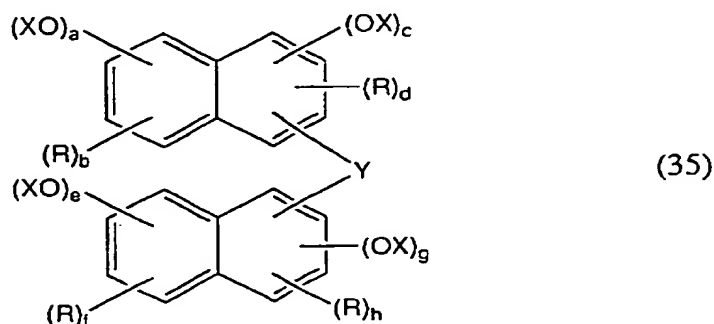
【0081】

(式(33)~(34)中、各Rは同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スル

ホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、 a 、 b 、 c 、および d は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。）

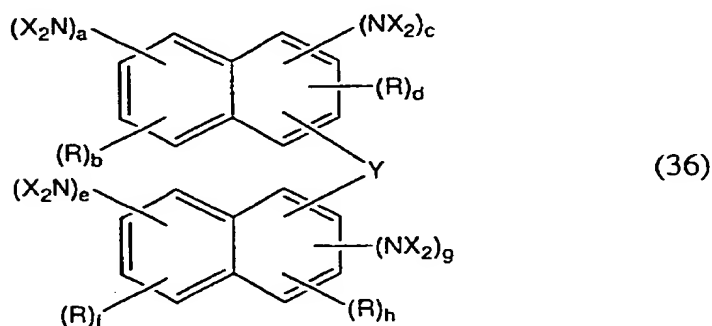
【0082】

【化138】



【0083】

【化139】



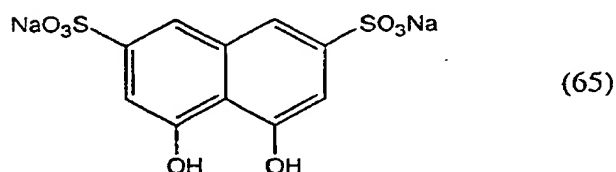
【0084】

(式(35)~(36)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基

、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Y は直接結合、 C_1 から C_{10} のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、 $-SO_2-$ 、-CO-、-COO-などを表し、a、b、c、d、e、f、g、およびh は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq a+c+e+g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

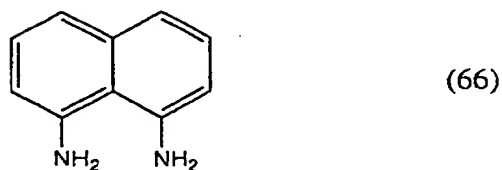
【0085】

【化140】



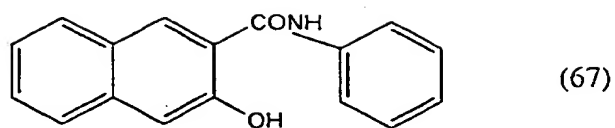
【0086】

【化141】



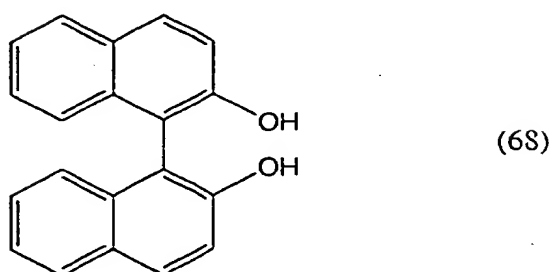
【0087】

【化 142】



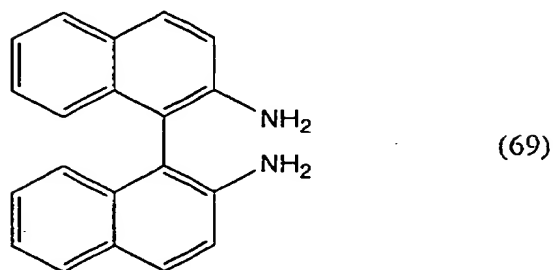
【0088】

【化 143】



【0089】

【化 144】

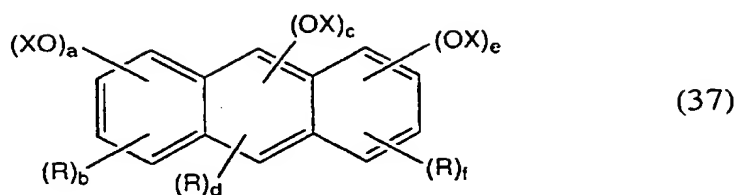


【0090】

Arが一般式(7)または(8)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

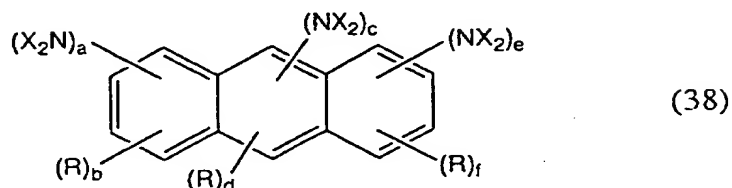
【0091】

【化 145】



【0092】

【化 146】

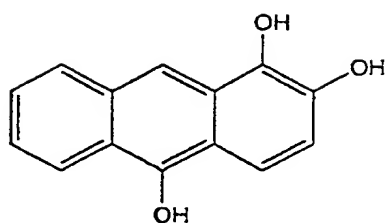


【0093】

(式(37)~(38)中、各Rは同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq a+c+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0094】

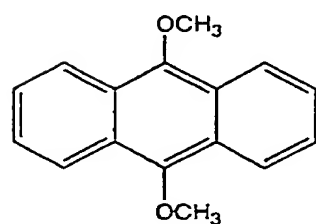
【化147】



(70)

【0095】

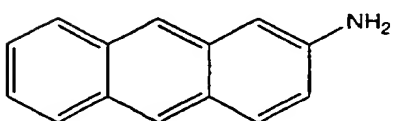
【化148】



(71)

【0096】

【化149】



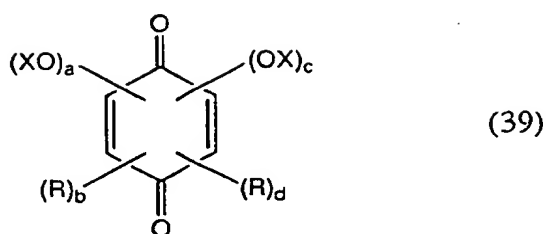
(72)

【0097】

Arが一般式(9)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

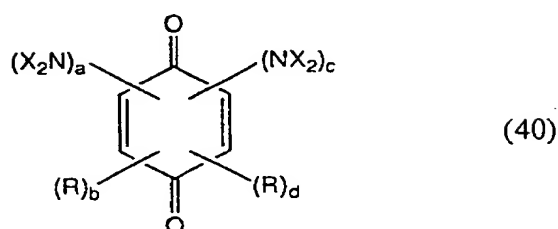
【0098】

【化 150】



【0099】

【化 151】

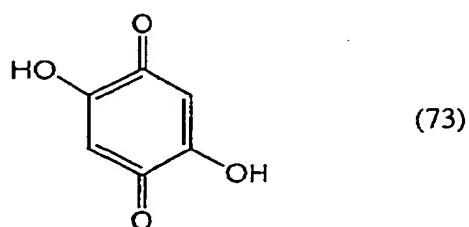


【0100】

(式(39)～(40)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、c、およびd は0 または1 から2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0101】

【化152】

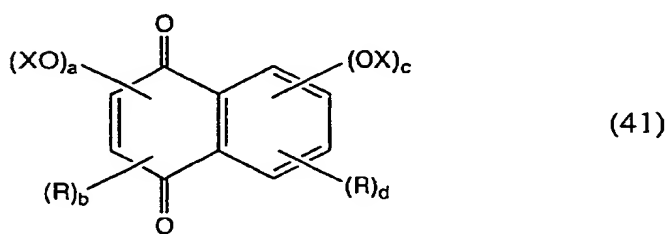


【0102】

Arが一般式(10)または(11)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

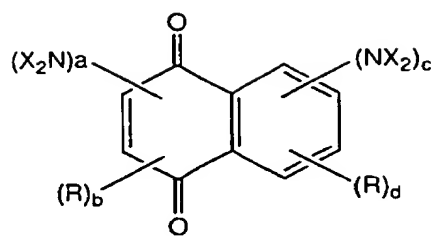
【0103】

【化153】



【0104】

【化 1 5 4】



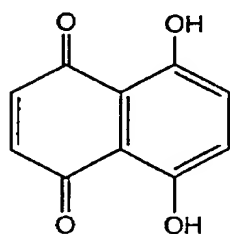
(42)

【0105】

(式(41)～(42)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a およびb は0 または1 から2 の整数を表し、c およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0106】

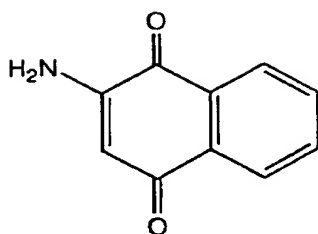
【化155】



(74)

【0107】

【化 156】



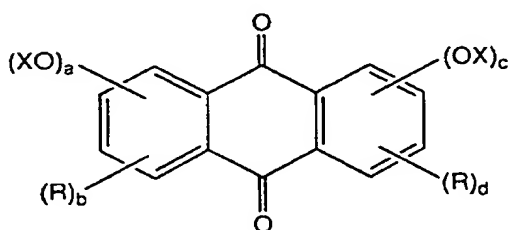
(75)

【0108】

Arが一般式(12)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0109】

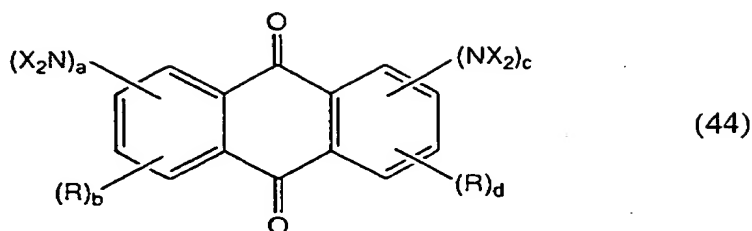
【化 157】



(43)

【0110】

【化 158】

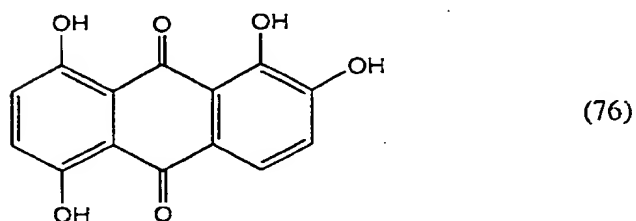


【0111】

(式(43)～(44)中、各R は同じかまたは異なり、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各X は同じかまたは異なり、水素、 C_1 から C_{20} の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、c、およびd は0 または1 から3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

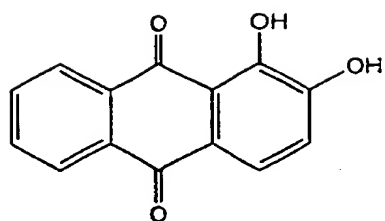
【0112】

【化 159】



【0113】

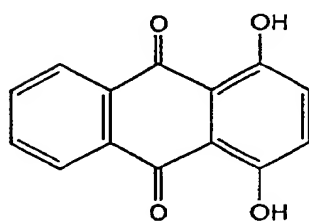
【化 160】



(77)

【0114】

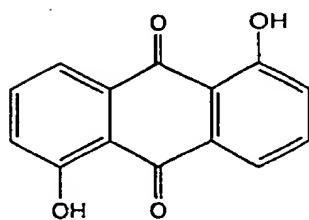
【化 161】



(78)

【0115】

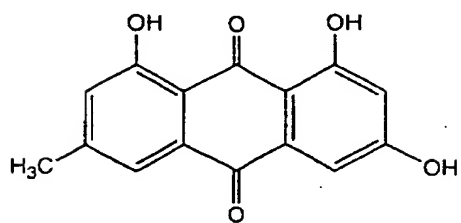
【化 162】



(79)

【0116】

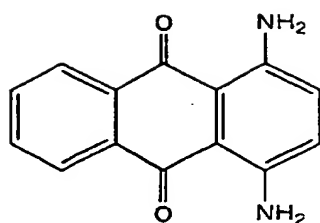
【化 163】



(80)

【0117】

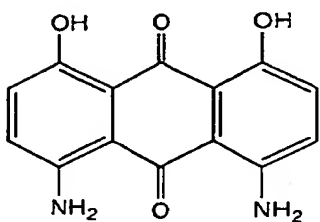
【化 164】



(81)

【0118】

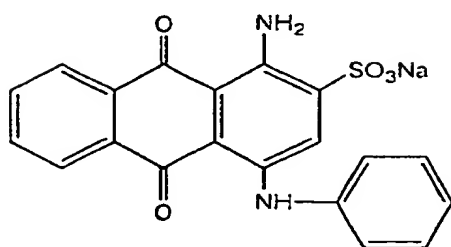
【化 165】



(82)

【0119】

【化 166】



(83)

【0120】

このような添加剤の使用量としては、共存するCu, Ag, Au, Cd, またはHgの金属化合物のモル数に対して0.01~100 モルが好ましく、更に好ましくは0.05~50モルである。

【0121】

本発明によるポリエステル製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、

もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0122】

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応は、通常マンガンもしくは亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりに本発明の触媒を用いることもできる。

【0123】

本発明の重縮合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

【0124】

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、Cu, Ag, Au, Cd, または Hg の金属化合物と添加剤とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0125】

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などの他の重縮合触媒を共存させて用いてもよい。

【0126】

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0127】

ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

【0128】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0129】

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール

ール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1, 4-ブチレングリコールが好ましい。

【0130】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0131】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0132】

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0133】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体として

は、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0134】

本発明のポリエステルは、主たる繰返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルが好ましい。ここで言う主たる繰返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルとは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、主たるグリコール成分がアルキレングリコールからなるものである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0135】

酸成分として蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むこともできる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸

、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

【0136】

主たるグリコール成分のアルキレングリコールとしては、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコール等を含むことができる。

【0137】

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。

【0138】

本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0139】

Cu, Ag, Au, Cd, または Hg の金属化合物はもともと触媒活性は低いものの、本発明の添加剤を共存させることで、重縮合触媒として十分な活性を持つようになり、既存のアンチモン化合物などの触媒とは異なった Cu, Ag, Au, Cd, または Hg の金属化合物触媒のポリエステルを得ることができる。

【0140】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒(重量比)を用いて、温度 30℃ で測定した。

【0141】

(実施例1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5g/l 濃度の酢酸銅のエチレングリコール溶液を 0.64 容量部加え、次いで 2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(A)をポリエステル中の酸成分に対して 0.1mol% 加えて、常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHg としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0142】

(実施例 2)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を2-アミノピフェニル(B)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0143】

(実施例 3)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をメチレン架橋直線状フェノール化合物(1から100量体までの混合物)(C)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0144】

(実施例 4)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(1から100量体までの混合物)(D)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0145】

(実施例 5)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をカリックス[8]アレーン(E)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0146】

(実施例 6)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をp-tert-ブチルカリックス[8]アレーン(F)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0147】

(実施例 7)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をエスクレチン(G)に変え

たこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0148】

(実施例 8)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をモリン(H)に変えたこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0149】

(実施例 9)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をエピガロカテキンガレート(1)に変えたこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0150】

(実施例 10)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム(J)に変えたこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0151】

(実施例 11)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を1,1'-ビ-2-ナフトール(K)に変えたこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0152】

(実施例 12)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をアンスラロビン(L)に変えたこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0153】

(実施例 13)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を2,5-ジヒドロキシベンゾキノン(M)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0154】

(実施例14)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(N)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0155】

(実施例15)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をキナリザリン(O)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0156】

(実施例16)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をアリザリン(P)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0157】

(実施例17)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をエモジン(Q)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0158】

(実施例18)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を1,4-ジアミノアントラキノン(R)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0159】

(実施例 19)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン(S)に変えたこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0160】

(比較例 1)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0161】

(比較例 2)

酢酸銅のエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0162】

(実施例 20)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し5g/l濃度の酢酸銀のエチレングリコール溶液を0.58容量部加え、次いで2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1mmHgとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0163】

(実施例 21)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を2-アミノビフェニル(B)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0164】

(実施例 22)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をメチレン架橋直線状フェノ

ール化合物 (1 から100 量体までの混合物) (C) に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0165】

(実施例 23)

2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) をメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から100 量体までの混合物) (D) に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0166】

(実施例 24)

2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) をカリックス[8] アレーン (E) に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0167】

(実施例 25)

2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) をp-tert-ブチルカリックス[8] アレーン (F) に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0168】

(実施例 26)

2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) をエスクレチン (G) に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0169】

(実施例 27)

2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) をモリン (H) に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0170】

(実施例 28)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をエピガロカテキンガレート(1)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0171】

(実施例 29)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム(J)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0172】

(実施例 30)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を1,1'-ビ-2-ナフトール(K)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0173】

(実施例 31)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をアンスラロビン(L)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0174】

(実施例 32)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を2,5-ジヒドロキシベンゾキノン(M)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0175】

(実施例 33)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(N)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを

重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0176】

(実施例34)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をキナリザリン(O)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0177】

(実施例35)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をアリザリン(P)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0178】

(実施例36)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)をエモジン(Q)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0179】

(実施例37)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を1,4-ジアミノアントラキノン(R)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0180】

(実施例38)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン(S)に変えたこと以外は実施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0181】

(比較例3)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実

施例20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2 に示す。

【0182】

【表 1】

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 1	酢酸銅	A	0.61
実施例 2	酢酸銅	B	0.58
実施例 3	酢酸銅	C	0.60
実施例 4	酢酸銅	D	0.62
実施例 5	酢酸銅	E	0.61
実施例 6	酢酸銅	F	0.65
実施例 7	酢酸銅	G	0.57
実施例 8	酢酸銅	H	0.63
実施例 9	酢酸銅	I	0.59
実施例 10	酢酸銅	J	0.60
実施例 11	酢酸銅	K	0.56
実施例 12	酢酸銅	L	0.58
実施例 13	酢酸銅	M	0.56
実施例 14	酢酸銅	N	0.59
実施例 15	酢酸銅	O	0.62
実施例 16	酢酸銅	P	0.65
実施例 17	酢酸銅	Q	0.62
実施例 18	酢酸銅	R	0.66
実施例 19	酢酸銅	S	0.61
比較例 1	酢酸銅	—	0.25
比較例 2	—	A	0.25

【0183】

【表 2】

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 20	酢酸銀	A	0.59
実施例 21	酢酸銀	B	0.56
実施例 22	酢酸銀	C	0.58
実施例 23	酢酸銀	D	0.60
実施例 24	酢酸銀	E	0.61
実施例 25	酢酸銀	F	0.58
実施例 26	酢酸銀	G	0.57
実施例 27	酢酸銀	H	0.62
実施例 28	酢酸銀	I	0.57
実施例 29	酢酸銀	J	0.60
実施例 30	酢酸銀	K	0.55
実施例 31	酢酸銀	L	0.63
実施例 32	酢酸銀	M	0.56
実施例 33	酢酸銀	N	0.58
実施例 34	酢酸銀	O	0.61
実施例 35	酢酸銀	P	0.64
実施例 36	酢酸銀	Q	0.59
実施例 37	酢酸銀	R	0.63
実施例 38	酢酸銀	S	0.62
比較例 3	酢酸銀	—	0.27

【0184】

【発明の効果】

本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルが提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供する。

【解決手段】ポリエステルの製造するに際し、重縮合触媒として、Cu, Ag, Au, Cd, またはHgの金属化合物から成る新規の触媒を使用する。

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】
【住所又は居所】
【氏名又は名称】

申請人
000003160
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
東洋紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社